

ОСОБЕННОСТИ ОСАЖДЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ В ПЛАЗМЕ ТРУБЧАТОГО РЕАКТОРА ПОСТОЯННОГО ТОКА

Е.М. Толстомятов, В.А. Шелестова

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси,
ул. Кирова 32а, 246050 Гомель, Беларусь, etolstopy@mail.ru, sheles_v@mail.ru*

Спектроскопическими методами изучены особенности формирования покрытий из плазмы октафторциклобутана в трубчатом цилиндрическом реакторе продольного разряда постоянного тока. Зарегистрировано наличие сплошного интенсивного излучения в области 400-700 нм, за которое, предположительно, ответственны крупные линейные фторуглеродные бирадикалы – продукты плазмоллиза молекул октафторциклобутана, образующиеся при низких значениях плотности мощности, вводимой в плазму. Показано, что осаждение фторполимерного покрытия происходит неравномерно по объему трубчатого реактора, с более высокой скоростью в прикатодной зоне.

Ключевые слова: плазма; покрытие; октафторциклобутан; полимеризация; реактор; разряд постоянного тока; эмиссионная спектроскопия; ИК-спектры.

SPECIFIC FEATURES OF DEPOSITION OF A FLUOROPOLYMER COATING IN PLASMA OF A TUBULAR DC REACTOR

E.M. Tolstopyatov, V.A. Shelestova.

*V.A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus,
32a Kirov Str., 246050 Gomel, Belarus, etolstopy@mail.ru, sheles_v@mail.ru*

Spectroscopic methods were used to study the features of the formation of coatings from octafluorocyclobutane plasma in a tubular cylindrical reactor of a longitudinal DC discharge. The mean power density being introduced into the plasma was low, about 5-8 mW/cm³. The presence of a continuous intense radiation in the OES region of 400-700 nm is recorded, which is, presumably, emanated by large linear fluorocarbon biradicals - the products of plasmolysis of octafluorocyclobutane molecules in low power density introduced into the plasma. The maximal OES intensity of the continuous part of spectrum measured in the cathode area lies near 580 nm, compared to that in the anodic area – near 485 nm. The synthesis of coatings mainly from large fragments provides different properties of coatings as compared to the synthesis from difluorocarbene CF₂, which occurs at high values of the power introduced into the plasma. The higher coating deposition rate is recorded in the cathode area.

Keywords: plasma; coating; octafluorocyclobutane; polymerization; reactor; direct current discharge; emission spectroscopy; IR spectra.

Введение

Модифицирование поверхностей в плазме – эффективный метод изменения в нужном направлении их поверхностных свойств. Плазменная обработка в среде фторсодержащих газов, например, тетрафторэтилена (ТФЭ) или октафторциклобутана (ОФЦБ), применяется как для травления поверхностей в микроэлектронике, так и для формирования гидрофобного полимерного покрытия, близкого по составу к политетрафторэтилену (ПТФЭ) [1]. Результаты обработки зависят от состава и параметров плазмообразующей

среды, типа реактора и режимов электрического разряда.

Целью работы является изучение особенностей осаждения фторполимерного покрытия в плазме разряда постоянного тока в среде ОФЦБ.

Оборудование и методы исследований

В качестве реактора использовалась кварцевая труба с внутренним диаметром 46 мм длиной 1000 мм, внутри которой закреплены кольцевые электроды. Межэлектродное расстояние составляло 240 мм. Разряд поддерживался источником постоянного тока вакуумной установ-

ки ВУП-4. Параметры газа-прекурсора устанавливались и поддерживались системой напуска СНА-2, давление газа составляло 13-15 Па.

Состояние плазмы в зонах реактора характеризовалось эмиссионными спектрами, регистрируемыми спектрометром HR2000 фирмы Ocean Optics, Inc., работающем в диапазоне длин волн 190-1100 нм. При регистрации спектров весь реактор укрывался от внешней засветки непрозрачным кожухом. Толщина формируемого покрытия в разных зонах реактора определялась кварцевыми датчиками, закрепленными на диэлектрической линейке на равном расстоянии друг от друга. На линейке также закреплялись кристаллы NaCl для последующего анализа обработанной поверхности методом ИК-спектроскопии.

Схема расположения подложек и кварцевых датчиков в пространстве анод-катод показана на рисунке 1.

ИК-спектры пропускания покрытий, получаемых на подложках из солей NaCl получали на спектрофотометре Specord M-80.

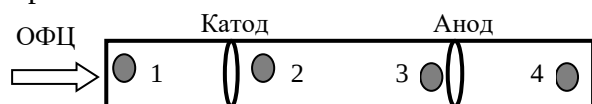


Рис. 1. Схема расположения подложек и кварцевых датчиков в трубчатом реакторе

Fig. 1. Layout of substrates and quartz sensors in a tubular reactor

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены эмиссионные спектры плазмы в катодной и анодной зонах реактора. Для сравнения дан спектр плазмы остаточных газов при пониженном по сравнению с рабочим давлении (рис. 2а).

Спектр сравнения объясняет присутствие линий атмосферных газов и паров масла откачной системы в эмиссионных спектрах плазмы ОФЦБ. Наиболее интенсивные и четкие линии в спектре атмосферных газов принадлежат молекулярному азоту и монооксиду углерода. Эмис-

сионный спектр плазмы при подаче в реактор ОФЦБ сохраняет те же линии азота и монооксида углерода в виде отчетливо выраженных пиков, но соотношение между ними изменяется. Если в спектре остаточных газов интенсивность излучения азота более чем в два раза превышала интенсивность линий СО, то в спектре смеси с ОФЦБ они имеют практически одинаковую интенсивность.

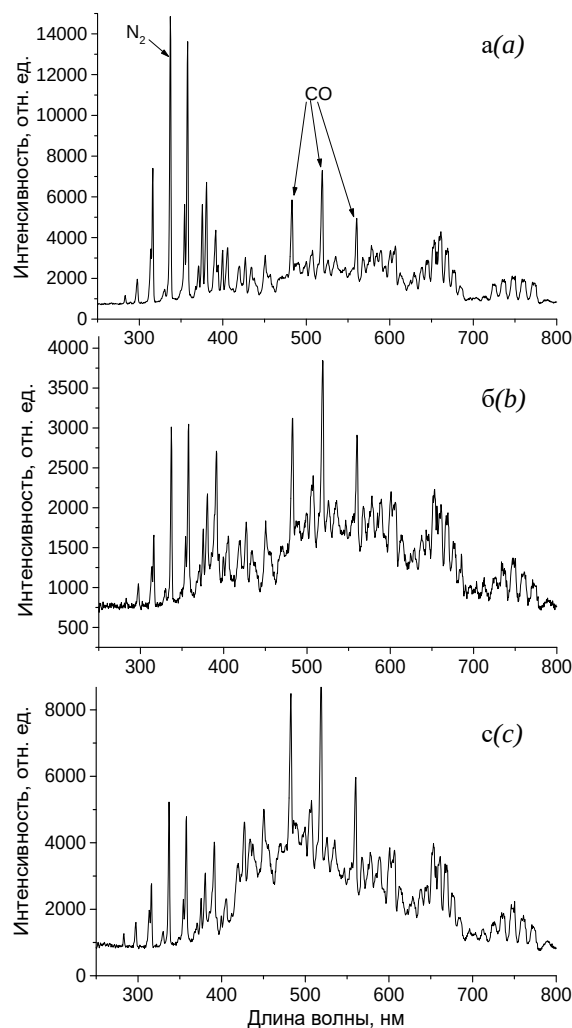


Рис. 2. Эмиссионные спектры плазмы: а – атмосферных газов; б – ОФЦБ в катодной зоне; с – ОФЦБ в анодной зоне

Fig. 2. Emission spectra of plasma: a – atmospheric gas; b – OFCB in the cathode space; c – OFCB in the anode space

При подаче в реактор ОФЦБ основной вклад в спектр дает излучение в диапазоне 400-700 нм (рис. 2б, с). Однако излучение в этом диапазоне не имеет характера узких пиков, а сливается в широкий горба-

тый континуум, на который накладываются узкие пики от остаточных газов. Предположительно, это связано с тем, что излучение в этом диапазоне формируется релаксацией возбуждений крупных многоатомных молекул и/или радикалов фторуглеродов. Эти молекулы/радикалы кроме электронного возбуждения имеют плотный набор близкорасположенных колебательных и вращательных уровней, между которыми и осуществляются релаксационные переходы с излучением.

При внешней схожести спектров в анодной и катодной зоне обнаружены и различия. Максимальная интенсивность излучения (за вычетом излучения остаточных газов) в катодной зоне приходится на участок вблизи 550 нм, в то время как максимум излучения в остальной части разрядного промежутка, включая анодную зону, смещен в сторону более коротких волн – максимум излучения приходится на участок вблизи 480 нм. Это свидетельствует о различии возбужденных состояний в катодной зоне и в остальной части разрядного промежутка. Из этого следует, что уровни возбуждения / ионизации, а также распределение продуктов диссоциации, в катодном пространстве и положительном столбе различаются. К сожалению, полученные спектры не позволяют идентифицировать состав и состояние излучающих молекул/радикалов. Можно предположить, что основной причиной является более высокая энергия воздействия на молекулы прекурсора в катодной зоне, где создается более высокая напряженность электрического поля, необходимая для обеспечения достаточной энергии положительных ионов для выбивания электронов из катода. Кроме этого, следует принять во внимание, что катодная зона расположена в месте ввода исходного ОФЦБ, и газовая смесь обогащена крупными циклическими молекулами, которые при диссоциации образуют крупные линейные бирадикалы типа $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ с высокой способностью к хемосорбции на поверхности. Коэффициент

диффузии таких фрагментов в газовой фазе имеет низкие значения, вследствие чего практически все образованные бирадикалы вступают в реакцию на поверхностях в прикатодной зоне реактора.

В проведенных экспериментах замечено, что интенсивность роста полимерного покрытия в прикатодном пространстве намного выше, чем в остальной части разряда. Изменение частоты кварцевых резонаторов, расположенных в местах 1-4, значительно отличалось между собой. Цифровые значения показаний привести затруднительно, т.к. наблюдался разброс показаний в нескольких экспериментах. Однако общее соотношение эффективности осаждения на датчиках 1-4 во всех экспериментах сохранялось. При этом на датчиках 1, 4 осаждения покрытия не обнаружено, на расположенном вблизи катода полимеризация происходила на порядок быстрее, чем возле анода.

В то же время существенной интенсивности эмиссии в диапазоне 220-280 нм, где должно по литературным данным проявляться излучение дифторкарбена CF_2 , считающегося основным фактором полимеризации покрытий, не обнаружено. На основании этого, а также наличия излучения в диапазоне 400-700 нм, приписываемого тяжелым линейным фторуглеородам, можно сделать заключение о синтезе покрытий из них при низких значениях удельной мощности, вводимой в плазму.

По-видимому, отмеченные особенности эмиссионных спектров характерны для невысоких значений плотности мощности, вводимой в плазму – около 5-8 мВт/см³. Сравнение используемых режимов с данными ряда работ, в которых состояние плазменной среды контролируется приборами эмиссионной спектроскопии, свидетельствует об использовании значительно более высоких мощностей. Так, в [2] в разряд вводилась ВЧ (13.56 МГц) мощность 800 Вт, что на два порядка превышает мощность, использованную в наших экспериментах.

Можно также предположить, что следствием использованных низкоинтенсивных режимов является немонотонность изменения толщины осажденных на датчиках покрытий по длине разрядного промежутка. Явно выраженная немонотонность по длине реактора, при которой на отдельных датчиках регистрировались скачкообразные изменения толщины на соседних датчиках, доходящие на некоторых до стравливания ранее сформированных покрытий, регистрировалась этом же реакторе при продольном импульсном разряде малой мощности.

Результаты спектроскопических исследований синтезированных на подложках NaCl покрытий приведены на рис. 3. На ИК-спектрах подложек, расположенных в непосредственной близости от катода и анода, наблюдается широкая полоса поглощения области $1150\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, характерная для фторуглеродных групп -CF_2 , которые обычно проявляются в области $1150\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ [3] (рис. 3, линия 2). Значительное уширение полос объясняется сшитой структурой образующегося покрытия [4]. Проявились концевые -CF_3 -группы (980 см^{-1}), что говорит о разветвленной структуре покрытия по сравнению со спектром ПТФЭ. В то же время на подложках № 1-2, находящихся за пределами электродов у краев реактора фторуглеродное покрытие на ИК-спектрах проявляется слабо: в виде широкой полосы практически на уровне фона (рис. 2, линия 1). Таким образом, подтверждается изложенный выше вывод о различиях в эффективности осаждения фторполимерного покрытия в разных местах трубчатого реактора.

Для объяснения этого необходимо учитывать сложный изменяющийся по длине реактора состав плазменной среды. В ряду полимеризационно-способных продуктов плазменного разложения ОФЦБ присутствуют бирадикалы, ион-радикалы, молекулярные ионы и нейтральные молекулы. Необходимо учитывать также возможность ступенчатой полимеризации, при

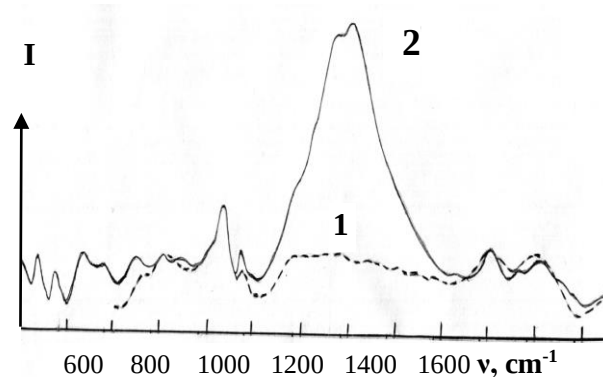


Рис. 3. ИК-спектры кристаллов NaCl за пределами электродной зоны (1) и возле катода и анода (2)
Fig. 3. IR spectra of NaCl crystals outside the electrode zone (1) and near the cathode and anode (2)

которой некоторые полимеризационно-способные соединения, образованные при взаимодействии непосредственно в плазме, затем участвуют в гетерогенных реакциях на твердых поверхностях.

Известно, что при обработке поверхностей материалов из не прямых потоков продуктов плазмолиза фторуглеродов протекают конкурирующие процессы синтеза плазмополимера и его травления. По-видимому, соотношение между процессами полимеризации активных компонентов плазмы и травлением уже осажденного покрытия по длине трубчатого реактора значительно отличается.

Закключение

Спектроскопическими методами изучены особенности формирования покрытий из плазмы ОФЦБ в трубчатом цилиндрическом реакторе продольного разряда постоянного тока. Установлено различие в эмиссионных спектрах плазмы в катодной и анодной зонах, а также наличие сплошного интенсивного излучения в области $400\text{--}700\text{ нм}$, за которое, предположительно, ответственны крупные линейные фторуглеродные бирадикалы – продукты плазмолиза ОФЦБ. Синтез покрытий из таких фрагментов обеспечивает иные свойства покрытий по сравнению с синтезом из дифторкарбена CF_2 , который протекает при высоких значениях мощности, вводимой в плазму.

Библиографические ссылки

1. Максимов А.И. в кн. Низкотемпературная плазма. Т.4. Плазмохимические технологии - Новосибирск: Наука; 1991. С.336-372.
2. Амиров И.И., Изюмов М.О. Влияние температуры стенки реактора на параметры фторуглеродной плазмы высокочастотного разряда низкого давления // В сб. трудов 5 международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии ISTAPC-2008, Иваново; 2008. С. 142-145.
3. Дехант И. И др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия; 1976. 470с.
4. Shelestova V.A., Zhandarov S. F., Grakovich P.N. Modification of surfaces in a fluorocarbon plasma for improving their adhesion to PTFE // Contributes papers of VI International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology», Minsk, Polifakt; 2009. P. 516 - 519.

References

1. Maksimov A.I. v kn. Nizkotemperaturnaya plazma. T.4. Plazmokhimicheskie tekhnologii. Novosibirsk: Nauka; 1991. P. 336-372. (In Russian).
2. Amirov I.I., Izyumov M.O. Vliyanie temperatury stenki reaktora na parametry ftoruglerodnoy plazmy vysokochastotnogo razryada nizkogo davleniya // V sb. trudov 5 mezhdunarodnogo simpoziuma po teoreticheskoy i prikladnoy plazmokhimii ISTAPC-2008, Ivanovo; 2008. P. 142-145. (In Russian).
3. Dekhant I. et al. Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov. Moscow: Khimiya; 1976. 470 p. (In Russian).
4. Shelestova V.A., Zhandarov S. F., Grakovich P.N. Modification of surfaces in a fluorocarbon plasma for improving their adhesion to PTFE // Contributes papers of VI International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology», Minsk, Polifakt; 2009. P. 516 - 519.